

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020038017 A
(43)Date of publication of application: 23.05.2002

(21)Application number: 1020000068054	(71)Applicant: CHEIL INDUSTRIES INC.
(22)Date of filing: 16.11.2000	(72)Inventor: LEE, BYEONG DO LIM, GWANG YEOL PARK, SANG DONG PARK, SANG GYU

(51)Int. Cl. C08F 285 /00

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION HAVING IMPROVED WEATHER-RESISTANCE AND IMPACT-RESISTANCE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a thermoplastic resin composition having improved weather-resistance, impact-resistance, and gloss property, which is produced by using butadiene-acryl-based rubber polymers having different average particle sizes and properties. CONSTITUTION: The thermoplastic resin composition is produced by a process comprising the steps of: graft-copolymerizing a rubber polymer latex having the gel content of 60-80wt% and an average particle size of 0.10-0.15 micrometer and a graft monomer; graft-copolymerizing the first graft copolymer, a rubber polymer latex having the gel content of 50-70wt% and an average particle size of 0.25-0.30 micrometer and a graft monomer; graft-copolymerizing the second graft copolymer, a rubber polymer latex having the gel content of 40-50wt% and an average particle size of 0.50-0.65 micrometer and a graft monomer. The rubber polymer latex is a butadiene-acrylate copolymer, a butadiene-acrylate-styrene copolymer, or a butadiene-acrylate-acrylonitrile copolymer and the graft monomer is an aromatic vinyl monomer, an unsaturated nitrile monomer, or a mixture thereof.

copyright KIPO 2002

Legal Status

Date of request for an examination (20001116)
Notification date of refusal decision (00000000)
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (20030730)
Patent registration number (1003949040000)
Date of registration (20030804)
Number of opposition against the grant of a patent ()
Date of opposition against the grant of a patent (00000000)
Number of trial against decision to refuse ()
Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청 (KR)
(12) 공개특허공보 (A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C08F 285/00

(11) 공개번호 특2002 - 0038017
(43) 공개일자 2002년05월23일

(21) 출원번호 10 - 2000 - 0068054
(22) 출원일자 2000년11월16일

(71) 출원인 제일모직주식회사
안복현
경북 구미시 공단2동 290번지

(72) 발명자 박상동
전라남도여수시신기동제일모직사택5동304호
이병도
전라남도여수시신기동제일모직사택10동306호
임광열
전라남도여수시신기동제일모직사택3동305호
박상규
전라남도여수시신기동제일모직기숙사309호

(74) 대리인 최덕규

심사청구 : 있음

(54) 내후성 및 내충격성이 향상된 열가소성 수지조성물 및 그제조방법

요약

본 발명에 의한 내후성 및 내충격성이 향상된 열가소성 수지조성물은 반응기내에서 겔 함유량이 60~80 중량%이고 평균입자직경이 0.10~0.15 μm 인 고무질 중합체 라텍스와 그라프트 단량체를 1차 그라프트 공중합시키고; 상기 1차 그라프트 공중합체에 겔 함유량이 50~70 중량%이고 평균입자직경이 0.25~0.30 μm 인 고무질 중합체 라텍스와 그라프트 단량체를 2차 그라프트 공중합시키고; 그리고 상기 2차 그라프트 공중합체에 겔 함유량이 40~50 중량%이고 평균입자직경이 0.50~0.65 μm 인 고무질 중합체 라텍스와 그라프트 단량체를 3차 그라프트 공중합시키는 단계에 의하여 제조된다.

색인어

내후성, 내충격성, 광택성, 열가소성 수지조성물, 고무질 중합체 라텍스, 그라프트 공중합체

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 내후성이 우수하며, 특히 내충격성 및 광택도가 뛰어난 열가소성 수지조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 평균입자직경 및 물성이 각각 다른 3종의 부타디엔-아크릴계 고무질 중합체를 단계적으로 혼합하여 중합함으로써 내후성, 저온충격강도 및 광택도가 향상된 열가소성 수지조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

발명의 배경

부타디엔계 고무질 중합체에 스티렌과 아크릴로니트릴 단량체를 그라프트 공중합시킨 ABS 수지는 내충격성 및 가공성이 뛰어나고 기계적 강도 및 열변형 온도 등이 우수하여 전기, 전자용품, 자동차부품, 사무용기기 등에 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 ABS 수지는 사용되는 고무성분에 화학적으로 불안정한 2중 결합을 함유하고 있어 자외선에 의해 고무성분이 쉽게 노화되는 등 내후성이 매우 취약하다. 이를 개선하기 위하여 압출 가공중에 내후안정제를 첨가하는 방법을 이용하고 있으나 그 효과는 크지 않다.

한편 ABS 수지의 물성을 개선하기 위한 여러 방법들이 제안되어 왔다. 특허공개 제91-15606호는 입자경이 작은 고무질 중합체를 사용하여 제조된 그라프트 공중합체를 개시하고 있는데 제조된 공중합체의 광택도는 향상되지만 내충격성이 저하된다. 특허공개 제90-11850호에서는 내충격성을 향상시키는 방법으로 고무입자 직경을 크게 하거나 고무질 중합체의 겔 함량을 낮게 하는 방법을 적용하고 있으나, 그라프트 공중합체의 물성 조절이 어려울 뿐만 아니라 내충격성과 광택도 등의 물성 밸런스가 좋지 않다. 또한 일반적 크기의 평균입자경을 갖는 고무질 중합체를 사용하여 수지를 제조하는 경우 일반적인 물성 밸런스는 유지되지만 고충격강도 및 고광택도 어느 것도 만족스럽지 못한 결과를 얻게 된다. 특허공개 제91-15609호에서는 입자경이 다른 2종의 고무질 중합체를 이용하여 이러한 문제점을 상호 보완하고 있으나 고무입자경의 크기에 따라 표면적이 다르고 그라프트 공중합시 그라프트가 안된 고무성분을 다량 함유하게 되어 광택도는 물론 내충격성이 만족스럽지 못한 단점이 있다. 또한 내충격성을 개선하기 위해 서로 다른 평균입자직경을 가지는 아크릴계 고무질 중합체를 혼합하는 방법으로 내충격성 및 광택도의 물성을 개선하고자 하였으나 만족할 만한 물성 밸런스를 개선하기 어려운 실정이다.

일본 특허공개 소59-202211호에는 유화중합법에 의해 입경이 0.1~0.4 μm 인 고무질 중합체와 입경이 0.4~1.0 μm 인 고무질 중합체 라텍스를 그라프트 중합시키는 방법이 개시되어 있다. 이렇게 제조된 수지조성물은 소입경 고무질 중합체의 체적당 표면적이 대입경의 그것보다 크기 때문에 그라프트 반응이 소입경 고무질 중합체의 입자상에서는 일어나기 쉬운 반면 대입경 고무질 중합체의 입자상에서는 그라프트화가 충분히 일어나지 않으며, 또한 대입경 고무질 중합체와 매트릭스와의 상용성이 불충분하므로 내충격성이 우수하지 못한 결과를 나타낸다.

최근 이러한 문제점을 개선하기 위해 여러 방법들이 제시되어 왔다. 특히 부타디엔 고무 대신에 화학적으로 안정한 아크릴계 고무를 사용하고, 부타디엔과 아크릴계 중합성 단량체를 혼합한 고무질 중합체를 이용하는 방법이 널리 공지되어 있다. 아크릴계 고무질 중합체에 스티렌과 아크릴로니트릴 단량체를 그라프트 공중합시킨 수지(이하 "ASA수지"라 칭함)는 일광 노출이 많은 자동차나 농기구 등의 내·외장부품이나 특별히 내후성이 요구되는 전기, 전자용품에 광범위하게 사용되고 있다.

상기 ASA 수지는 화학적으로 불안정한 2중 결합을 함유하지 않으므로 내후성은 향상되는 반면 내충격성이 저하된다. 내충격성을 향상시키는 방법으로서 고무입자 직경을 크게 하거나 또는 고무질 중합체의 겔 함량을 낮게 하는 방법이 적용되고 있으나 그래프트 공중합체의 물성 조절이 어려울 뿐만 아니라 내충격성과 광택도의 물성 밸런스가 저하되는 문제점이 있다.

한편 부타디엔 단량체와 아크릴계 단량체의 혼합시 일반적인 중합방법을 이용할 경우에는 상기 두 성분간의 반응성비 차이에 의해 아크릴계 단량체 사이에 호모폴리머 형성이 많아지게 된다. 이에 따라 아크릴계 단량체의 함량 증가가 제한되고 그래프트 공중합시 그래프트가 안된 고무성분을 다량 함유하게 되어 광택도는 물론 내충격성등의 물성이 현저하게 저하되는 단점이 있다.

본 발명자들은 입자경이 서로 다른 3종의 고무질 중합체를 이용하여 고른 분포와 무배향을 통하여 면충격강도가 우수하며 동시에 광택도가 우수한 열가소성 수지를 개발하여 특허출원한 바 있다(특허출원 제2000-29610호).

나아가, 본 발명자들은 내충격성 및 광택성이 우수하고 또한 내후성을 크게 향상시키기 위하여 아크릴계 단량체를 함유하는 고무질 중합체를 사용하고, 또한 이러한 부타디엔-아크릴계 고무질 공중합체의 입자경을 서로 달리 하여 적정 비율로 단계적으로 적용시킨 열가소성 수지조성물을 개발하기에 이른 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 아크릴계 단량체와 부타디엔계 단량체를 적정 비율로 첨가하여 고무질 중합체를 제조함으로써 내후성 및 내충격성이 우수한 열가소성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 고무입자 크기가 각각 다른 3종의 고무질 중합체가 혼합된 그래프트 공중합체를 제조함으로써 내후성, 광택성 및 내충격성이 향상된 열가소성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 고무입경이 다른 고무질 중합체를 단계적으로 투입함으로써 혼합 사용시 발생하는 수지 표면의 미가소화 입자들의 발생을 억제할 수 있는 열가소성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 부타디엔계 단량체가 존재하는 반응기에 아크릴계 단량체를 연속적으로 투입하여 고무질 중합체를 제조함으로써 내충격성 및 광택도의 저하를 방지할 수 있는 열가소성 수지조성물을 제조하기 위한 것이다.

발명의 상기 목적 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의해 모두 달성될 수 있다.

이하 본 발명의 내용을 하기에 상세히 설명한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 따른 내후성 및 내충격성이 향상된 열가소성 수지조성물은 한 반응기안에서 겔 함량이 60~80 중량%이고 평균입자직경이 0.10~0.15 μm 인 고무질 중합체 라텍스를 그래프트 단량체와 1차 그래프트 공중합시키고; 겔 함량이 50~70 중량%이고 평균입자직경이 0.25~0.30 μm 인 고무질 중합체 라텍스를 2차 반응시키며; 그리고 겔 함량이 40~50 중량%이고 평균입자직경이 0.50~0.65 μm 인 고무질 중합체 라텍스를 3차 공중합시키는 단계에 의하여 제조된다.

본 발명의 중요공정은 다음과 같다: 평균입자직경이 0.10~0.15 μm , 0.25~0.30 μm 및 0.50~0.65 μm 인 3종의 고무 라텍스를 동시에 사용하되 그래프트 중합계에서 먼저 입경이 작은 소입경 고무 라텍스를 존재시키고 전체 그래프트 단량체 혼합물 중 일부를 투입하여 유화중합방법에 의해 적정 전환율까지 그래프트시켜 1차 그래프트 라텍스를 제조한다. 상기 1차 그래프트 라텍스의 존재하에 입자직경이 0.25~0.30 μm 인 중입경의 고무 라텍스를 투입한 후 그래프트 단량체 혼합물 중 일부를 투입하여 적정 전환율까지 그래프트시켜 2차 그래프트 라텍스를 제조한다. 그리고 0.50~0.65 μm

인 대입경의 고무질 라텍스를 투입하며 잔량의 그라프트 단량체를 연속 또는 분할연속 투입하는 방법으로 그라프트 반응을 완결시키는 3차 그라프트 반응시킨다.

상기와 같이 단계적으로 반응시켜 조합함으로써 평균입자직경이 서로 다른 고무질 중합체에 균일한 그라프트 반응이 진행되는 동시에 입자 크기별로 적정 그라프트율을 유지시킬 수 있다. 따라서 내후성 및 광택도가 우수하고, 내충격성 특히 저온충격 강도가 크게 개선되며 물성 밸런스가 적절히 조합된 열가소성 수지조성물을 제조할 수 있다.

고무질 중합체 라텍스의 제조

본 발명에서 사용될 수 있는 고무질 중합체 라텍스로서 1차 그라프트 라텍스를 제조하는 1단계 반응에 사용 가능한 고무질 중합체는 부타디엔 단량체를 60 중량% 이상 함유하며, 아크릴레이트 단량체를 20 중량% 이상 함유하는 공중합체이다. 그 예로서 부타디엔 - 아크릴레이트 고무질 공중합체, 부타디엔 - 아크릴레이트 - 스티렌 등 방향족 비닐 화합물 공중합체 또는 부타디엔 - 아크릴레이트 - 아크릴로니트릴 등 비닐 시안화화합물 공중합체가 있으며, 바람직하게는 부타디엔 - 아크릴레이트 고무질 공중합체가 좋다.

이들의 겔 함량은 입자경의 크기에 따라 다르며, 소입경은 60~80 중량%, 중입경은 50~70 중량% 및 대입경은 40~50 중량%의 범위가 바람직하다. 겔 함량이 상기의 범위보다 낮으면 고무 입자내부에서 중합이 많아져 고무의 형태가 변화되기 쉽고 이로 인하여 중합중 응고물 발생량이 증가할 가능성이 있으며 최종제품에서의 광택도가 저하되어 바람직하지 못하다. 반면 겔 함량이 상기 범위보다 높을 경우 고무의 효율이 저하되어 내충격성이 저하하는 경향을 나타내게 된다.

그라프트 공중합체의 제조

상기 물성을 만족하는 3 종의 고무질 중합체 라텍스의 존재하에 그라프트 공중합체의 제조공정은 다음과 같다:

(1) 그라프트 공중합체 - 1의 제조 (1차 그라프트 반응)

겔 함량 60~80 중량%, 평균입자직경이 0.10~0.15 μm 의 부타디엔 - 아크릴계 고무질 중합체 라텍스 10~45 중량부의 존재하에 그라프트 단량체인 방향족 비닐 단량체와 불포화 니트릴 단량체 중에서 선택한 1 종 또는 2 종 이상의 단량체 혼합물 10~20 중량부와 유화제, 중합개시제, 분자량 조절제 및 이온교환수를 분할 첨가하는 방법으로 투입하여 교반한 다음 50~65 $^{\circ}\text{C}$ 에서 산화환원제 조성물을 첨가하여 55~80 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 1차 투입되는 그라프트 단량체가 대부분 중합되어 전환율이 80 % 이상 이르는 그라프트 공중합체 - 1을 제조하며, 이를 1차 그라프트 반응이라 한다.

(2) 그라프트 공중합체 - 2의 제조 (2차 그라프트 반응)

상기 그라프트 공중합체 - 1의 존재하에 겔 함량 50~70 중량%, 평균입자직경이 0.25~0.30 μm 의 부타디엔 - 아크릴계 고무질 중합체 라텍스 15~50 중량부를 투입하고 잔량의 그라프트 단량체 혼합물 10~25 중량부와 분자량 조절제, 중합개시제를 투입하여 2차 투입되는 그라프트 단량체가 대부분 중합되어 전환율이 90 % 이상 이르는 그라프트 공중합체 - 2를 제조하며, 이를 2차 그라프트 반응이라 한다.

(3) 그라프트 공중합체 - 3의 제조 (3차 그라프트 반응)

상기 그라프트 공중합체 - 2의 존재하에 겔 함량 40~50 중량%, 평균입자직경이 0.50~0.65 μm 의 부타디엔 - 아크릴계 고무질 중합체 라텍스 5~35 중량부를 투입하고 잔량의 그라프트 단량체 혼합물 5~20 중량부와 분자량 조절제, 중합개시제의 투입 잔여분을 2~5 시간에 걸쳐 연속 투입한다. 이때 반응온도는 55~80 $^{\circ}\text{C}$ 범위가 적절하며 최종 중합 전환율이 95~98 %, 고형분은 38~44 중량% 그라프트 공중합체 - 3을 제조한다.

상기 제조방법에 의하여 제조된 그라프트 공중합체 라텍스를 이소프로필 알코올로 응고시켜 탈수, 건조시켜 백색분말을 얻은 다음 아세톤에 용해시켜 원심분리한 후 불용분을 세척, 건조, 평량 후 그라프트율을 측정하는 그라프트율 계산식은 다음과 같다:

$$\text{그라프트율} = \frac{\text{불용분 건조후 무게} - \text{고무함량}}{\text{고무 함량(고형분기준)}} \times 100$$

본 발명의 목적에 부합되기 위해서는 그라프트 공중합체의 그라프트 율이 55~70 %이어야 한다. 상기 그라프트 공중합체의 그라프트율이 이보다 낮으면 응고가 일어나고, 건조시 입경 분포가 균일한 백색 분말을 획득하기가 어려우며 특히 압출 및 사출시 성형품 표면에 미가소화 입자로서 편홀, Sand Surface가 나타나 표면 광택도가 저하되어 최종 성형품의 상품 가치를 떨어뜨리게 된다. 또한 상기 범위보다 높은 경우 매트릭스 SAN 수지(스티렌-아크로니트릴 공중합체 수지)와 혼합 가공시 계면접착력을 감소시키고, 또한 충격강도, 유동성 및 표면 광택도의 물성 저하가 생기게 된다.

본 발명에 있어서 사용되는 상기 그라프트 공중합체 - 1의 제조에 사용되는 고무 라텍스는 겔 함량이 60~80 중량%, 평균입자직경은 0.10~0.15 μm 가 바람직하다. 겔 함량이 상기 범위보다 작을 경우 그라프트 공중합체 적정 그라프트율을 유지하기가 어려우며 특히 그라프트 단량체들이 고무입자 내부로 팽윤이 많이 되어 중합안정성을 저하시켜 중합중 다량의 응고물을 형성시켜 광택도 저하를 초래하는 원인이 된다. 한편 상기 범위보다 높을 경우 광택도는 개선되나 오히려 충격강도를 저하시켜 바람직하지 못하다. 또한 평균입자직경은 본 발명에 있어 매우 중요한 조건으로 상기 범위보다 작을 경우 광택도는 개선되나 내충격성 및 유동성 등 물성저하 원인이 되며 상기 범위보다 클 경우 광택도가 저하되어 바람직하지 못하다.

상기 그라프트 공중합체 - 2의 제조에 사용되는 고무질 중합체 라텍스의 평균입자직경은 0.25~0.30 μm 정도가 바람직하다. 상기 범위보다 작을 경우 내충격성이 저하되며, 큰 경우에는 광택도의 저하 원인이 된다.

또한 상기 그라프트 공중합체 - 3의 제조에 사용되는 고무질 중합체 라텍스의 평균입자직경은 0.50~0.65 μm 정도가 바람직하다. 상기 범위보다 작을 경우 내충격성이 저하되며, 큰 경우에는 라텍스의 반응 안정성을 저하시키고 응고물의 발생량이 증가하며 또한 광택도의 저하 원인이 된다.

상기 그라프트 공중합체 - 1, 2 및 3의 제조에 사용되는 전체 고무질 중합체 라텍스의 사용량은 사용된 고무질 중합체 라텍스와 그라프트 단량체 전체 100 중량부를 기준으로 40~60 중량부(고형분 기준)가 바람직하다. 이중 소입경 고무질 중합체 라텍스는 10~45 중량%, 중입경 고무질 중합체 라텍스는 15~50 중량%, 대입경 고무질 중합체 라텍스는 5~35 중량% (전체 고무질 중합체 라텍스 100 중량부 기준)으로 사용되는 것이 바람직하다. 전체 고무질 중합체의 투입량이 상기 범위보다 적게 사용되면 수지의 충격 저항력이 저하되는 동시에 생산성이 저하되어 바람직하지 못하며, 다량 사용될 경우에는 그라프트 중합체의 그라프트율을 충분히 증가시키기 어려울 뿐만 아니라 응고 및 건조시 미세 분말로 회수하기가 어려워 수지의 물성과 외관이 저하된다.

본 발명에 사용되는 그라프트 단량체는 스티렌 65~80 중량%, 아크릴로니트릴 35~20 중량%를 혼합하여 사용되 사용된 고무질 중합체 라텍스와 그라프트 단량체 전체 100 중량부를 기준으로 60~40 중량부가 바람직하며, 이중에서 소입경 고무 라텍스의 존재하에 그라프트 공중합체 - 1 제조시 그라프트 단량체 혼합물의 10~20 중량%가 바람직하며 중입경 고무 라텍스의 존재하에 그라프트 공중합체 - 2 제조시 그라프트 단량체 혼합물의 10~25 중량%를 연속 투입하

며, 그래프트 공중합체 - 3 제조에 단량체 혼합물 5~20 중량%를 공중합시키는 것이 좋다.

상기 1, 2 및 3 단계 그래프트 반응 후 그래프트 단량체 잔량 75~35 중량%를 중합시키는 것이 바람직하다. 상기 1, 2 및 3 단계 그래프트 반응에 사용되는 그래프트 단량체중에서 그래프트 공중합체 - 1 제조에 사용되는 단량체는 입자 직경이 작은 고무 라텍스의 일부는 내부로 확산되어 고무입자 내부에서 일부 중합될 수 있으나, 대부분 입자 표면에서 그래프트 단량체들이 균일하게 중합되게 유도함으로써 입자직경이 작은 고무에 그래프트율을 최대한 증가시키고, 3차 반응의 입자직경이 큰 고무와 동시에 투입되는 그래프트 단량체 혼합물 대부분은 큰 입자직경의 고무 내부를 팽윤시켜 중합되게 함으로써 충격강도에 유리한 그래프트 구조를 형성하게 하는 동시에 연속 투입되는 그래프트 단량체는 크고, 작은 입자직경의 고무 주변에서 균일하게 그래프트 반응이 진행되어 고무 입자 내부와 바깥 부분과의 평형 상태를 유지하게 함으로써 목적하는 물성을 얻을 수 있다. 그러나 단량체 혼합물의 투입비 조절이 상기 범위를 벗어나게 되면 고무 내부 및 외부에 그래프트된 단량체의 조성 및 양 밸런스가 적절하지 못해 이로 인하여 수지표면의 외관을 손상시킬 수 있어 본 발명이 목적으로 하는 물성을 수득하기 어렵다. 또한 그래프트 중합시 반응온도가 조절되어야 하는데 1, 2 및 3단계 그래프트 반응시 중합온도가 상기 범위보다 낮으면 중합속도가 늦어져 생산성이 감소하게 되고 높게 되면 그래프트 중합계의 안정성이 악화되어 중합중에 응고물이 발생하기 쉬운 문제점이 있다.

그리고 유화제, 분자량 조절제와 중합개시제의 종류, 양 및 그 부가 속도도 매우 중요하다. 즉 3단계 그래프트 반응에 사용되는 분자량 조절제와 중합개시제의 투입방법에 있어 연속 투입 방법은 그래프트 반응을 균일하게 유도하는 동시에 분자량 및 분자량 분포를 균일하게 하고, 투입시간은 그래프트 중합으로 소모되는 단량체의 반응속도를 최적화함으로써 중합도중 응고물의 생성을 최대한 억제시키게 된다. 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 사용 가능한 유화제로는 통상의 유화중합법에 사용되는 것이 사용될 수 있으며 그 예로는 포타슘스테아레이트, 소듐올레이트, 소듐라우릴레이트, 포타슘올레이트 등과 같은 지방산금속; 소듐나프탈렌 술포네이트, 소듐이소프로필 나프탈렌술포네이트 등과 같은 알릴술포산의 알카리메타술포네이트; 및 로진산칼륨이 있다. 이중 바람직하기로는 포타슘올레이트, 포타슘스테아레이트, 로진산칼륨 중에서 선택한 1종 또는 2종 이상의 혼합 유화제가 좋다. 이들의 사용량은 0.1~2.0 중량부가 바람직하며 상기 범위보다 소량 사용하면 라텍스내 응고물이 다량 발생하여 바람직하지 못하며 과량 사용하면 그래프트되지 않은 SAN(스티렌 - 아크릴로니트릴 공중합체)의 과다발생으로 그래프트 중합체의 그래프트율등 물성 조절에 어려움이 있으며, 또한 이로 인하여 사출성형시 성형품 외관에 광택도 저하를 초래할 수 있다.

본 발명에 사용가능한 분자량조절제로는 탄소수 8~18개의 메르캅탄류, 터피놀렌, 알파메틸 이중체 등이 좋으며 이중에서 터서리도데실메르캅탄이 바람직하다. 이들 사용량은 1차 그래프트 반응에 0~0.15 중량부, 2차 그래프트 반응시 일시에 투입되는 분자량조절제의 경우 0.05~0.15 중량부가 좋으며, 3차 그래프트 반응시 일시에 투입되는 분자량조절제의 경우 0.05~0.20 중량부가 좋으며, 그리고 연속 투입되는 분자량조절제의 경우 0.05~0.15 중량부가 바람직하다.

한편 중합개시제로는 통상의 유화 중합방법에 사용되는 중합개시제를 사용해도 무방하며 그 예로 큐멘하이드로퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드 등과 같은 지용성 개시제와 암모늄퍼설페이트, 포타슘퍼설페이트 등의 수용성 개시제가 있다. 바람직하기로는 큐멘하이드로퍼옥사이드가 좋다. 이들 사용량은 1차 그래프트 반응에서 0.03~0.15 중량부, 2차 그래프트 반응시 일시에 투입되는 중합개시제의 경우 0.05~0.10 중량부, 연속 투입되는 중합개시제의 경우 0.1~0.35 중량부가 바람직하며, 3차 그래프트 반응에 사용되는 분자량 조절제와 중합개시제는 균일한 그래프트 중합과 분자량 및 분자량 분포를 균일하게 유도하기 위해 연속 투입되는 그래프트 단량체 혼합물과 더불어 2 시간 내지 4 시간에 걸쳐 연속 투입하는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용가능한 산화환원 촉매로는 통상의 하이드로퍼옥사이드계 레독스 유화중합에 사용되는 산화환원제를 사용해도 무방하며 그 예로 황산제일철등의 금속염, 소듐파로포스페이트, 에틸렌디아민테트라아세트산, 텍스트로우스 등의 산화환원 촉매가 있다. 이들의 사용량은 각각의 산화환원제에 대하여 0.001~0.35 중량부가 바람직하다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이며, 하기의 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하고 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것이 아니다. 여기에 기재되는 모든 부 및 백분율은 다른 언급이 없는 한 중량에 의한 것이다.

실시예

실시예 1

교반기, 가열장치, 냉각장치, 응축기, 단량체 연속 투입장치가 부착된 10L 반응기에 중량부로 1,3 - 부타디엔 70부, 부틸아크릴레이트 5부, 이온교환수 150부, 로진산칼륨 4.5부, 터셔리도데실메르캅탄 0.50부를 반응기 내부에 넣고 반응기 온도를 45 ℃로 유지하면서 40 분간 교반한 후 반응기 온도를 60 ℃로 승온시켰다. 반응기 온도가 60 ℃에 도달하면 포타습퍼설페이트 0.30 중량부를 투입하여 반응을 개시하였다. 반응 개시 후 반응온도가 70 ℃가 되면 냉각순환 장치를 이용하여 70 ℃를 유지시키면서 부틸아크릴레이트 25중량부를 10시간 동안 연속 투입하였으며 단량체가 중합되어 중합 전환율이 95 % 이상이 되면 냉각시켜 반응을 종결하여 고무질 중합체라텍스를 제조하였다. 이때의 겔 함량 75 %, 평균입자직경은 0.15 μm 이다.

실시예 2

1차 투입되는 단량체 혼합물 중 이온교환수 140부, 로진산칼륨 3.5부, 터셔리도데실메르캅탄 0.40부 투입하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 이때의 겔 함량은 68%, 평균입자직경은 0.30 μm 이다.

실시예 3

1차 투입되는 단량체 혼합물 중 이온교환수 120부, 로진산칼륨 3.0부, 터셔리도데실메르캅탄 0.30부 투입하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 이때의 겔 함량은 55%, 평균입자직경은 0.62 μm 이다.

비교실시예 1 - 2

1차 투입되는 단량체 중 1,3 - 부타디엔이 100부인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 이때의 겔 함량은 85%, 평균입자직경은 0.12 μm 이다.

비교실시예 2

1차 투입되는 단량체 중 부틸아크릴레이드가 100부인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 이때의 겔 함량은 75%, 평균입자직경은 0.11 μm 이다.

비교실시예 3

1차 투입되는 단량체 중 1,3 - 부타디엔 100부를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하였다. 이때의 겔 함량은 72%, 평균입자직경은 0.33 μm 이다.

비교실시예 4

1차 투입되는 단량체 중 부틸아크릴레이드 100부를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하였다. 이때의 겔 함량은 70%, 평균입자직경은 0.30 μm 이다.

비교실시에 5

1차 투입되는 단량체 중 1,3-부타디엔 100부를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하였다. 이때의 겔 함량은 55%, 평균입자직경은 0.58 μ m이다.

비교실시에 6

1차 투입되는 단량체 중 부틸아크릴레이드 100부를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하였다. 이때의 겔 함량은 52%, 평균입자직경은 0.57 μ m이다.

실시에 4

교반기, 가열장치, 냉각장치, 응축기, 단량체 및 중합 개시제의 연속 투입장치가 부착된 10L 반응기에 실시예 1에서 제조된 소입경 고무질 중합체 라텍스 15.0부, 아크릴로니트릴 2.3부, 스티렌 6.5부, 터셔리도데실메르캡탄 0.01부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.10부, 이온교환수 140부, 로진산칼륨 1.0부, 텍스트로우스 0.35부를 반응기내에 투입한 후 교반하면서 60℃로 승온시켰다. 혼합물 온도가 60℃에 도달하면 10분간 추가로 교반하면서 소듐파로포스페이트 0.2부, 황산제1철 0.006부를 투입하여 반응을 개시하였다. 반응을 개시하여 30분간에 걸쳐 70℃가 되도록 반응온도를 조절하고 70℃에 도달하면 10분간 반응을 지속시킨 후 중합 전환율이 90% 이상 도달하면 반응을 종결하여 1차 그라프트 라텍스를 제조하였다.

상기 1차 그라프트 라텍스의 존재하에 실시예 2에서 제조한 평균입경이 0.30 μ m, 겔 함량이 68 중량%인 부타디엔-아크릴계 고무 라텍스 20.0부, 스티렌 7.0부, 아크릴로니트릴 3.1부, 터셔리도데실메르캡탄 0.2부를 일시에 투입하면서 반응기내의 온도를 60℃가 되게 하고 20분간 교반한 후 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.10부를 투입하여 2차 그라프트 반응시켰다. 상기 2차 그라프트 라텍스의 존재하에 실시예 3에서 제조한 평균입경이 0.62 μ m, 겔 함량이 55 중량%인 부타디엔-아크릴계 고무 라텍스 10.0부, 스티렌 6.2부, 아크릴로니트릴 2.4부, 터셔리도데실메르캡탄 0.15부를 일시에 투입하면서 반응기내의 온도를 60℃가 되게 하였다. 20분간 교반한 후 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.08부를 투입하여 3차 그라프트 반응시켜 중합온도가 70℃가 되면 10분간 지속시킨 후 스티렌 20.1부, 아크릴로니트릴 7.9부, 터셔리도데실메르캡탄 0.13부를 교반가능한 용기에 넣고 10분간 교반한 다음 3시간 동안 연속 투입하는 동시에 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.25부를 3시간에 걸쳐 연속 투입하여 3차 그라프트 반응을 진행시켰다. 단량체 및 중합개시제 투입이 완료되면 40분간 반응을 지속시킨 후 냉각하여 반응기 내부온도가 60℃에 이르면 산화방지제로 2,6-디부틸 4-메틸페놀 0.30부를 첨가한 후 20분간 추가로 교반하여 반응을 종결하였다. 이때 반응온도는 70℃에서 그라프트 반응을 서서히 진행하였으며 전체 고무질 중합체 함량은 고형분 기준 45.0부이고 중합종료 후의 전환율은 98%, 얻어진 라텍스의 고형분은 40.8% 이었다.

상기 그라프트 공중합체 라텍스를 200메쉬 철망으로 여과하여 메쉬를 통과하지 못한 응고물은 100℃에서 6시간 건조 후 측정하여 고형분에 대한 응고물을 계산하였으며 0.15%이었다. 메쉬를 통과한 라텍스는 황산 1% 수용액으로 응고하여 탈수 건조공정을 거쳐 수분함량이 0.5% 이하의 백색 분말로 회수한 다음 분말 35.0부와 중량평균분자량 12500인 SAN 수지 65.0부를 안정제 및 제와 혼합한 다음 압출 사출 성형하여 물성측정용 시편을 제작하여 물성을 측정하였다.

비교실시에 7

1차 그라프트 라텍스 제조시 비교실시에 1에서 제조한 고무질 중합체 라텍스 15.0부를 사용하고, 2차 그라프트 라텍스 제조시 비교실시에 3에서 제조한 고무질 중합체 라텍스 20.0부를 사용하였으며, 3차 그라프트 라텍스 제조시 비교실시에 5에서 제조한 고무질 중합체 라텍스 10.0부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하였다. 이때 중합종료 후의 중합 전환율은 96.8%, 얻어진 라텍스의 고형분은 40.8% 이었다.

비교실시에 8

1차 그래프트 라텍스 제조시 비교실시에 2에서 제조한 고무질 중합체 라텍스 15.0부를 사용하고, 2차 그래프트 라텍스 제조시 비교실시에 4에서 제조한 고무질 중합체 라텍스 20.0부를 사용하였으며, 3차 그래프트 라텍스 제조시 비교실시에 6에서 제조한 고무질 중합체 라텍스 10.0부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하였다. 이때 중합 종료 후의 중합 전환율은 98.2%, 얻어진 라텍스의 고형분은 41.3% 이었다.

비교실시에 9

1차 그래프트 라텍스 제조시 실시예 1에서 제조한 고무질 중합체 라텍스 20.0부를 사용하였으며, 2차 그래프트 라텍스 제조시 실시예 2에서 제조한 고무질 중합체 라텍스 25.0부를 사용하여 2단계 반응으로 그래프트 중합체를 제조한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하였다. 이때 중합종료 후의 중합 전환율은 98.8%, 얻어진 라텍스의 고형분은 41.8% 이었다.

비교실시에 10

1차 그래프트 라텍스 제조시 실시예 2에서 제조한 고무질 중합체 라텍스 25.0부를 사용하였으며, 2차 그래프트 라텍스 제조시 실시예 3에서 제조한 고무질 중합체 라텍스 20.0부를 사용하여 2단계 반응으로 그래프트 중합체를 제조한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하였다. 이때 중합종료 후의 중합 전환율은 97.2%, 얻어진 라텍스의 고형분은 40.5% 이었다.

비교예 11

1차 그래프트 라텍스 제조시 실시예 1에서 제조한 고무질 중합체 라텍스 25.0부를 사용하였으며, 2차 그래프트 라텍스 제조시 실시예 3에서 제조한 고무질 중합체 라텍스 20.0부를 사용하여 2단계 반응으로 그래프트 중합체를 제조한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하였다. 이때 중합종료 후의 중합 전환율은 98.5%, 얻어진 라텍스의 고형분은 41.3% 이었다.

비교실시에 12

그래프트 라텍스 제조시 실시예 1에서 제조한 고무질 중합체 라텍스 45부를 사용하여 1단계 반응으로 그래프트 라텍스를 제조한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하였다. 이때 중합종료 후의 중합 전환율은 98.2%, 얻어진 라텍스의 고형분은 40.8% 이었다.

비교실시에 13

그래프트 라텍스 제조시 실시예 2에서 제조한 고무질 중합체 라텍스 45부를 사용하여 1단계 반응으로 그래프트 라텍스를 제조한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하였다. 이때 중합종료 후의 중합 전환율은 97.2%, 얻어진 라텍스의 고형분은 40.9% 이었다.

비교실시에 14

그래프트 라텍스 제조시 실시예 3에서 제조한 고무질 중합체 라텍스 45부를 사용하여 1단계 반응으로 그래프트 라텍스를 제조한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하였다. 이때 중합종료 후의 중합 전환율은 96.2%, 얻어진 라텍스의 고형분은 41.0% 이었다.

실시에 5

1차 그래프트 라텍스 제조시 실시예 1에서 제조한 고무질 중합체 30.0부를 사용하고 2차 그래프트 라텍스 제조시 실시예 2에서 제조한 고무 라텍스 15.0부를, 3차 그래프트 라텍스 제조시 실시예 3에서 제조한 고무 라텍스 10.0부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하였다. 이때 중합종료 후의 전환율은 97.3%, 얻어진 라텍스의 고형분은 40.8% 이었다.

실시예 6

1차 그래프트 라텍스 제조시 스티렌 7.7부 및 아크릴로니트릴 3.3부를 사용하고, 2차 그래프트 라텍스 제조시 스티렌 3.85부 및 아크릴로니트릴 1.65부를 고무 라텍스와 함께 투입하며, 그리고 3차 그래프트 라텍스 제조시 대입경 고무 라텍스와 연속 투입되는 단량체 혼합물중 스티렌 26.95부 및 아크릴로니트릴 11.55부를 함께 사용하는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하였다. 이때 중합종료 후의 전환율은 97.3%, 얻어진 라텍스의 고형분은 40.8% 이었다.

실시예 7

1차 그래프트 라텍스 제조시 스티렌 9.7부 및 아크릴로니트릴 4.3부를 사용하고, 2차 그래프트 라텍스 제조시 스티렌 3.85부 및 아크릴로니트릴 1.65부를 고무 라텍스와 함께 투입하며, 그리고 3차 그래프트 라텍스 제조시 대입경 고무 라텍스와 연속 투입되는 단량체 혼합물중 스티렌 24.95부 및 아크릴로니트릴 10.55부를 함께 사용하는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하였다. 이때 중합종료 후의 전환율은 97.1%, 얻어진 라텍스의 고형분은 39.8% 이었다.

상기 실시예 4-7 및 비교실시예 7-14에서 제조된 수지 조성물의 물성을 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다. 제조된 시편은 23℃, ASTM D256에 따라 아이조드 충격강도(1/4" 노치) 및 600시간 조사후의 아이조드 충격강도(1/4" 노치)를 측정하였으며, 그리고 -10℃에서 저온충격강도를 측정하였다. 내후성은 독일 HERAEUS사의 XENO TEST 150S를 사용하여 관찰하였다. 광택도는 ASTM D523에 따라 측정하였다. 유동지수는 ASTM D1238에 의거하여 200℃, 5kg 하중에서 유동성을 측정하였다. 면상태는 300×70×3mm의 시편을 육안으로 관찰하여 (○: 양호, △: 보통, ×: 불량)으로 나타내었다.

[표 1]

	실시예				비교실시예							
	4	5	6	7	7	8	9	10	11	12	13	14
그래프트율(w%)	56	58	65	62	68	72	78	54	65	82	65	48
응고물(w%)	0.16	0.18	0.18	0.22	0.20	0.53	0.23	0.5 6	0.6 5	0.4 8	0.2 3	1.5 6
충격강도kgf·cm/cm	26.4	22.9	25.1	24.2	27.1	19.1	12.4	24. 3	21. 9	10. 4	18. 1	23. 4
600시간 조사후충격강도kgf·cm/cm	25.5	21.6	24.5	24.5	22.1	18.9	12.5	23. 4	20. 7	10. 1	17. 8	20. 7
저온충격강도kgf·cm/cm, -10℃	25.5	21.6	24.5	24.5	22.1	18.9	12.5	23. 4	20. 7	10. 1	17. 8	20. 7
광택도ASTM D523	98	99	96	99	83	89	99	86	92	99	95	78
유동지수ASTM D1238g/10min, 5Kg,200℃	2.1	1.8	2.0	1.7	0.9	1.5	1.2	1.0	1.2	0.8	1.8	0.9
시편표면상태	○	○	○	○	△	○	×	×	△	△	○	×

발명의 효과

본 발명은 고무입자 크기 및 특성이 각각 다른 3종의 부타디엔-아크릴계 고무질 중합체를 제조하고 아크릴계 단량체와 단계적으로 적정 비율로 혼합하여 그래프트 공중합체를 제조함으로써 동시에 혼합 사용시 발생하는 수지 표면의 미가소화 입자들의 발생을 억제할 수 있고, 또한 내후성, 광택성 및 특히 내충격성이 향상된 열가소성 수지조성물을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- (1) 반응기내에서 겔 함유량이 60~80 중량%이고 평균입자직경이 0.10~0.15 μm 인 고무질 중합체 라텍스와 그래프트 단량체를 1차 그래프트 공중합시키고;
- (2) 상기 1차 그래프트 공중합체에 겔 함유량이 50~70 중량%이고 평균입자직경이 0.25~0.30 μm 인 고무질 중합체 라텍스와 그래프트 단량체를 2차 그래프트 공중합시키고; 그리고
- (3) 상기 2차 그래프트 공중합체에 겔 함유량이 40~50 중량%이고 평균입자직경이 0.50~0.65 μm 인 고무질 중합체 라텍스와 그래프트 단량체를 3차 그래프트 공중합시키는;

단계에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 내후성 및 내충격성이 향상된 열가소성 수지조성물의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 고무질 중합체 라텍스는 부타디엔 - 아크릴레이트 공중합체, 부타디엔 - 아크릴레이트 - 스티렌 공중합체 또는 부타디엔 - 아크릴레이트 - 아크릴로니트릴 공중합체이고, 상기 그래프트 단량체는 방향족 비닐 단량체, 불포화 니트릴 단량체 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지조성물의 제조방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 (1), (2) 및 (3) 단계에서 사용되는 상기 고무질 중합체의 함량은 사용된 고무질 중합체 라텍스와 그래프트 단량체 전체 100 중량부를 기준으로 40~60 중량부이고, 이중에서 (1) 단계에서는 10~45 중량%가 사용되고, (2) 단계에서는 15~50 중량%가 사용되고, (3) 단계에서는 5~35 중량%가 사용되며, 상기 그래프트 단량체의 함량은 사용된 고무질 중합체 라텍스와 그래프트 단량체 전체 100 중량부를 기준으로 60~40 중량부이고, 이중에서 (1) 단계에서는 10~20 중량부가 사용되고, (2) 단계에서는 10~25 중량부가 사용되고, (3) 단계에서는 5~20 중량부가 사용되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지조성물의 제조방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 (3)단계 후에 그래프트 단량체를 더 부가하여 반응시키는 단계(4)를 더 포함하며, 이 때 사용되는 상기 그래프트 단량체 60~40 중량부는 (1) 단계에서 10~20 중량%, (2) 단계에서 10~25 중량%, (3) 단계에서 5~20 중량부%, (4) 단계에서 75~35 중량% 사용되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지조성물의 제조방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 (1) 단계는 유화제, 중합개시제, 분자량 조절제 및 이온교환수를 분할 첨가하는 방법으로 투입하여 교반한 다음 50~65 $^{\circ}\text{C}$ 에서 산화환원제 조성물을 첨가하여 55~80 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 1차 투입되는 그래프트 단량체가 대부분 중합되어 전환율이 80 % 이상이며, 상기 (2) 단계는 분자량 조절제와 중합개시제를 투입하여 2차 투입되는 그래프트 단량체가 대부분 중합되어 전환율이 90 % 이상이며, 상기 (3) 단계는 분자량 조절제와 중합개시제의 잔여분을 2~5 시간에 걸쳐 연속투입하고 이때 반응온도는 55~80 $^{\circ}\text{C}$ 범위가 적절하며 최종 중합 전환율이 95~98 %이고 고형분은 38~44 중량%인 그래프트 공중합체를 제조하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지조성물의 제조방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항의 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 열가소성 수지조성물.